

P.B. 5818 - Patentlaan 2
2280 HV Rijswijk (ZH)
P (070) 340 2040
Tx 31651 epo nl
FAX (070) 340 3016

**Europäisches
Patentamt**
Zwergstelle in
Den Haag
Recherchen-
abteilung

**European
Patent Office**
Branch at
The Hague
Search
Division

**Office européen
des brevets**
Département à
La Haye
Division de la
recherche

De Gregori, Antonella
Ing. Barzano & Zanardo Milano S.p.A.
Via Borgonuovo 10
20121 Milano
ITALIE

- 7 AAO 2000

Datum/Date

02.08.2000

Zeichen/Ref./Réf. FILE 81841	Anmeldung Nr./Application No./Demande n°./Patent Nr./Patent No./Brevet n°. 00200809.2-2104/
Anmelder/Applicant/Demandeur//Patentinhaber/Proprietor/Titulaire AGIP PETROLI S.p.A., et al	

302.2

COMMUNICATION

The European Patent Office herewith transmits the partial European search report under Rule 46(1) EPC relating to the above-mentioned European patent application.

Copies of the documents cited in the search report are enclosed.

The applicant's attention is drawn to the following:

The search Division informs the applicant that if the European search report is also to cover inventions other than the invention first mentioned in the claims, a further search fee must be paid for each of these inventions, within ONE MONTH after notification of this communication.

If the application has been filed up to 30 June 1999, the search fee in force before 01 July 1999 (EUR 869,--) or the equivalent applicable on the date of payment is payable.

This applies also to the search fees requested under Rule 46(1) EPC.

See also OJ EPO 06/1999, 405.

- The abstract was modified by the Search Division and the definitive text is attached to the present communication.
- Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.



Note to users of the automatic debiting procedure:

Unless the EPO receives prior instructions to the contrary, the search fee(s) will be debited on the last day of the period for payment. For further details see the Arrangements for the automatic debiting procedure, Supplement to OJ EPO 02/1999.

REGISTERED LETTER



DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
X	US 5 011 593 A (WARE ROBERT A ET AL) 30 April 1991 (1991-04-30) * abstract * * column 5, line 5 - line 61; example 1 * ---	1,2, 5-16,31, 32	B01J29/78 C10G45/64 B01J37/03
X	US 4 568 655 A (OLECK STEPHEN M ET AL) 4 February 1986 (1986-02-04) * abstract * * column 10, line 21 - line 44; claims 1,4,7,8; example 1 * ---	1-3, 5-16,19, 32 33-38	
X	US 5 275 720 A (WARD JOHN W) 4 January 1994 (1994-01-04) * abstract * * column 3, line 63 - column 4, line 8 * * column 7, line 54 - line 63 * * column 9, line 61 - column 11, line 12 * * column 12, line 50 - column 13, line 13 * * column 13, line 59 - column 14, line 7 * ---	1-3,5-7, 9-19,31, 32 20-30 -/-	
A			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7) B01J C10G

LACK OF UNITY OF INVENTION

The Search Division considers that the present European patent application does not comply with the requirements of unity of invention and relates to several inventions or groups of inventions, namely:

see sheet B

The present partial European search report has been drawn up for those parts of the European patent application which relate to the invention first mentioned in the claims.

Place of search	Date of completion of the search	Examiner
THE HAGUE	19 June 2000	Veefkind, V
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS		
X : particularly relevant if taken alone	T : theory or principle underlying the invention	
Y : particularly relevant if combined with another document of the same category	E : earlier patent document, but published on, or after the filing date	
A : technological background	D : document cited in the application	
O : non-written disclosure	L : document cited for other reasons	
P : intermediate document	& : member of the same patent family, corresponding document	



DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	
X	US 5 689 026 A (DRAKE CHARLES A ET AL) 18 November 1997 (1997-11-18) * column 2, line 12 - line 56; claims 1,3; example 1 * ---	1,4,6,7, 9-13, 15-18
X	US 5 800 698 A (TEJADA JORGE ET AL) 1 September 1998 (1998-09-01) * column 1, line 64 - column 2, line 5 * * column 4, line 21 - line 35 * * column 5, line 6 - line 21 * * column 8, line 45 - line 51; examples 1,12; tables 4,5,16 * ---	1,2,6,7, 15,16, 32,33, 38,40
A	US 5 352 644 A (TIMKEN HYE K C) 4 October 1994 (1994-10-04) * abstract * * column 5, line 36 - line 47; examples 5,15 * ---	34-37
A	EP 0 791 558 A (ENICHEM SPA) 27 August 1997 (1997-08-27) * example 5 * ---	20-30
P,X	EP 0 955 093 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 10 November 1999 (1999-11-10) * paragraph '0049!; claims 1-22; examples 1,2; table 1 * -----	1,5-7, 9-16,32 20-31
P,A		



The Search Division considers that the present European patent application does not comply with the requirements of unity of invention and relates to several inventions or groups of inventions, namely:

1. Claims: 1-38, 40

1.1. Claims: 1-16, 17, 32-38, 40

Catalytic composition comprising zeolite beta and a metal of group VIII, a metal of group VI B and optionally one or more oxides as carrier. Preparation of this catalyst by impregnation of zeolite beta with metal solution containing both metal salts, drying and calcination. Use of catalyst in hydrotreating.

1.2. Claim : 18

Process of preparation of catalyst according to claim 1, comprising impregnating zeolite beta with a solution of group VI B metal salt and a solution of a group VIII metal salt, drying and calcination.

1.3. Claim : 19

Process of preparation of catalyst according to claim 1, comprising mixing zeolite beta with an oxide, extrusion, calcination, drying, impregnation with solution containing group VI B, drying, calcination, impregnation with solution of group VIII salt, drying and calcination.

1.4. Claims: 20-30

The three independent claims 20-23 and their dependent claims, relating to a process of preparation of catalyst according to claim 1, comprising the preparation of an alcoholic dispersion containing organic compound(s) capable of generating supporting oxide(s), making a gel using this dispersion and one or more drying and calcination steps.

1.5. Claim : 31

Process of preparation of catalyst according to claim 1, comprising:

- a) impregnation of oxide carrier with metal salts of groups VI B and VIII.
- b) drying and calcination.
- c) mixing with zeolite beta.

2. Claim : 39

Hydrodesulfurization in combination with olefin isomerization in a reactor consisting of two catalyst beds,



The Search Division considers that the present European patent application does not comply with the requirements of unity of invention and relates to several inventions or groups of inventions, namely:

the first bed containing a zeolite beta catalyst and the second bed consisting of a catalytic composition containing a metal of group VI B, a metal of group VIII and one or more oxides as carrier.

Please note that all inventions mentioned under item 1, although not necessarily linked by a common inventive concept, could be searched without effort justifying an additional fee.

The present application lacks unity of invention. Since the different inventions mentioned comprise subject matter which do not have any special (new and inventive) technical feature in common, in the sense of Rule 30 EPC, the application does not meet the requirements of Art. 82 EPC. Only the first subject mentioned (in its entirety) has been searched.

ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.

EP 00 20 0809

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

19-06-2000

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5011593	A	30-04-1991	NONE		
US 4568655	A	04-02-1986	AU 4817285 A	08-05-1986	
			EP 0183363 A	04-06-1986	
			ES 548259 D	01-12-1986	
			ES 8802326 A	16-07-1988	
			JP 61111142 A	29-05-1986	
			US 4696732 A	29-09-1987	
US 5275720	A	04-01-1994	DE 69104623 D	17-11-1994	
			DE 69104623 T	16-02-1995	
			EP 0559646 A	15-09-1993	
			ES 2061256 T	01-12-1994	
			JP 6503065 T	07-04-1994	
			WO 9209366 A	11-06-1992	
US 5689026	A	18-11-1997	NONE		
US 5800698	A	01-09-1998	US 5612273 A	18-03-1997	
			US 5817595 A	06-10-1998	
			US 5916433 A	29-06-1999	
US 5352644	A		NONE		
EP 0791558	A	27-08-1997	IT MI960330 A	22-08-1997	
			IT MI961836 A	06-03-1998	
			CZ 9700543 A	17-09-1997	
			JP 10001309 A	06-01-1998	
			PL 318605 A	01-09-1997	
			SK 23597 A	04-03-1998	
			US 5965476 A	12-10-1999	
EP 0955093	A	10-11-1999	FR 2778344 A	12-11-1999	
			FR 2778410 A	12-11-1999	
			JP 2000024506 A	25-01-2000	



(19) Europäische Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 955 093 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
10.11.1999 Bulletin 1999/45

(51) Int Cl. 6: B01J 29/48, B01J 29/42,
C10G 47/20

(21) Numéro de dépôt: 99400975.1

(22) Date de dépôt: 21.04.1999

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 06.05.1998 FR 9805736
06.05.1998 FR 9805737

(71) Demandeur: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

(72) Inventeurs:
• Kasztelan, Slavik
92500 Rueil Malmaison (FR)
• George-Marchal, Nathalie
69230 Saint Genis Laval (FR)
• Benazzi, Eric
78400 Chatou (FR)

(74) Mandataire: Andréeff, François et al
Département Brevets,
Institut Français du Pétrole,
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92852 Rueil Malmaison (FR)

(54) Catalyseur à base de zéolithe bêta et d'élément promoteur et procédé d'hydrocraquage

(57) L'invention concerne un catalyseur comprenant au moins une matrice, une zéolithe bêta de préférence désaluminée, au moins un métal hydrogénant et au moins un élément promoteur déposé sur la matrice du catalyseur choisi dans le groupe formé par le bore, le silicium et le phosphore. Le catalyseur contient également de préférence au moins un élément du groupe

VIIB et éventuellement au moins un élément du groupe VIIA.

Le catalyseur contient également de préférence au moins un élément du groupe VIIB et éventuellement au moins un élément du groupe VIIA.

L'invention concerne également l'utilisation de ce catalyseur pour la conversion des charges hydrocarbonées et notamment l'hydrocraquage.

D scription

[0001] La présente invention concerne un catalyseur utilisable pour la conversion de charges hydrocarbonées, et en particulier l'hydrocraqueage de charges hydrocarbonées, ledit catalyseur contenant au moins un métal hydro-dés-
5 hydrogénant, par exemple, choisi parmi les métaux des groupe VIB et VIII (groupe 6 et groupes 8, 9 et 10 selon la nouvelle notation de la classification périodique des éléments : *Handbook of Chemistry and Physics*, 76ième édition, 1995-1996, intérieur 1ère page de couverture), au moins une matrice poreuse amorphe ou mal cristallisée (et généralement de type oxyde) et au moins une zéolithe bêta de préférence désaluminée. Le catalyseur renferme également au moins un élément promoteur déposé sur le catalyseur et choisi dans le groupe formé par le bore, le silicium et le phosphore. En outre le catalyseur contient éventuellement au moins un élément du groupe VIIA (groupe 17 des halogènes) et notamment le fluor, et éventuellement au moins un élément du groupe VIIB, tel que le manganèse, le technétium et le rhénium.

[0002] La présente invention concerne également les procédés de préparation dudit catalyseur, ainsi que son utilisation pour la conversion de charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières et les coupes issues du charbon. En particulier, l'invention concerne l'hydrocraquage de charges hydrocarbonées contenant par exemple des composés aromatiques, et/ou oléfiniques, et/ou naphténiques, et/ou paraffiniques et contenant éventuellement des métaux, et/ou de l'azote, et/ou de l'oxygène et/ou du soufre.

[0003] L'hydrocraquage prend une importance de plus en plus grande dans la pratique du raffinage avec la nécessité croissante convertir des fractions lourdes en fractions plus légères valorisables en tant que carburants. Ceci résulte de la demande croissante en carburants. Cette valorisation implique une réduction relativement importante du poids moléculaire des constituants lourds, qui peut être obtenue par exemple au moyen de réactions de craquage.

[0004] Le procédé d'hydrocraquage catalytique met en oeuvre des catalyseurs contenant d'une part une fonction hydrogénante, désulfurante et déazotante apportée par la phase active à base de métaux de transition et d'autre part une fonction acide, en général apportée par la matrice amorphe ou une zéolithe ou encore leur mélange. Un bon catalyseur d'hydrocraquage sera constitué d'une fonction hydrogénante et d'une fonction acide bien ajustées. L'hydrocraquage est employé pour traiter des charges telles que les gazoles sous vide, les résidus atmosphériques ou sous vide, désasphaltés ou non. L'hydrocraquage permet d'obtenir des coupes plus légères fortement purifiées c'est à dire à faible teneur en soufre, azote et métaux.

[0005] Il est donc important d'augmenter l'activité et la sélectivité des catalyseurs d'hydrocraquage. L'un des moyens consiste à acidifier la matrice sans empoisonner l'activité de la phase hydrogénante à base de métaux de transition ni l'activité craquante de la phase acide à base de zéolithe.

[0006] Le catalyseur selon l'invention renferme au moins une zéolithe bêta au moins partiellement sous forme hydrogène. On entend par zéolithe bêta les zéolithes de type structural BEA telles que décrites dans l'ouvrage "Atlas of Zeolite Structure Types", W.M. Meier, D.H. Olson and Ch. Baerlocher, 4th Revised edition, 1996, Elsevier

35 [0007] Parmi les zéolithes bêta on préfère habituellement employer des zéolithes bêta dont le rapport atomique global, silicium/aluminium (Si/Al) est supérieur à environ 10 et de manière plus préférée des zéolithes bêta dont le rapport Si/Al est compris entre 10 et 200 et de manière encore plus préférée entre 10 et 150. Ces zéolithes bêta possédant les rapports Si/Al décrits ci-dessus peuvent être obtenus à la synthèse ou de façon très préférée par toute technique de désalumination post-synthèse connue de l'homme de l'art.

[0008] Sont préférées des zéolites bêta désaluminées qui présentent des rapports atomiques Si/Al = 10-100, avantageusement 20-70 et de préférence 25-55.

[0009] La première méthode dite de l'attaque acide directe comprend une première étape de calcination sous flux d'air sec, à une température généralement comprise entre environ 450 et 550°C, qui a pour but d'éliminer le structurant organique présent dans la microporosité de la zéolithe, suivie d'une étape de traitement par une solution aqueuse d'un acide minéral tel que HNO_3 ou HCl ou organique tel que $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Cette dernière étape peut être répétée autant de fois qu'il est nécessaire afin d'obtenir le niveau de désalumination voulue. Entre ces deux étapes il est possible de réaliser un ou plusieurs échanges ioniques par au moins une solution NH_4NO_3 , de manière à éliminer au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, le cation alcalin, en particulier le sodium. De même, à la fin du traitement de désalumination par attaque acide directe, il est possible de réaliser un ou plusieurs échanges ioniques par au moins une solution NH_4NO_3 , de manière à éliminer les cations alcalins résiduels et en particulier le sodium.

[0010] Pour atteindre le rapport Si/Al désiré, il est nécessaire de bien choisir les conditions opératoires; de ce point de vue les paramètres les plus critiques sont la température du traitement par la solution aqueuse d'acide, la concentration de ce dernier, sa nature, le rapport entre la quantité de solution acide et la masse de zéolithe traitée, la durée du traitement et le nombre de traitement réalisés.

[0011] On peut également effectuer des traitements de désalumination par des composés chimiques désaluminants tels que (à titre d'exemples et de façon non exhaustive) le tétrachlorure de silicium ($SiCl_4$), l'hexafluorosilicate d'ammonium ($(NH_4)_2SiF_6$), l'acide éthylénediaminetétracétique (EDTA) ainsi que sa forme mono et disodique. Ces réactifs peuvent être utilisés en solution ou en phase gaz par exemple dans le cas de $SiCl_4$.

[0012] La deuxième méthode dite de traitement thermique (en particulier à la vapeur d'eau ou "steaming") + attaque acide, comprend, dans un premier temps, la calcination sous flux d'air sec, à une température généralement comprise entre environ 450 et 550°C, qui a pour but d'éliminer le structurant organique occlus dans la microporosité de la zéolithe. Puis le solide ainsi obtenu est soumis à un ou plusieurs échanges ioniques par au moins une solution NH_4NO_3 , de manière à éliminer au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, le cation alcalin, en particulier le sodium, présent en position cationique dans la zéolithe. La zéolithe ainsi obtenue est soumise à au moins un cycle de désalumination de charpente, comportant au moins un traitement thermique réalisé, éventuellement et de préférence en présence de vapeur d'eau, à une température généralement comprise entre 500 et 900°C, et éventuellement suivie d'au moins une attaque acide par une solution aqueuse d'un acide minéral ou organique tel que défini précédemment.

5 Les conditions de calcination en présence de vapeur d'eau (température, pression de vapeur d'eau et durée du traitement) ainsi que les conditions d'attaque acide post-calcination (durée de l'attaque, concentration de l'acide, nature de l'acide utilisé et le rapport entre le volume d'acide et la masse de zéolithe), sont adaptées de manière à obtenir le niveau de désalumination souhaité. Dans le même but on peut aussi jouer sur le nombre de cycles traitement thermique-attaque acide qui sont effectués.

10 [0013] Une variante de cette deuxième méthode peut constituer à remplacer l'étape dite de l'attaque acide, c'est à dire du traitement par une solution d'acide, par un traitement par une solution d'un composé chimique désaluminant tels que, par exemple, ceux cités précédemment à savoir le tétrachlorure de silicium (SiCl_4), l'hexafluorosilicate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]$, l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) ainsi que sa forme mono et disodique.

15 [0014] Le cycle de désalumination de la charpente, comportant au moins une étape de traitement thermique, réalisé éventuellement et de préférence en présence de vapeur d'eau, et au moins une étape d'attaque en milieu acide de la zéolithe, peut être répété autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir la zéolithe désaluminée possédant les caractéristiques désirées. De même, suite au traitement thermique, réalisé éventuellement et de préférence en présence de vapeur d'eau, plusieurs attaques acides successives, avec des solutions en acide de concentrations différentes, peuvent être opérées.

20 [0015] Une variante de cette deuxième méthode de calcination peut consister à réaliser le traitement thermique de la zéolithe contenant le structurant organique, à une température généralement comprise entre 500 et 850°C, éventuellement et de préférence en présence de vapeur d'eau. Dans ce cas les étapes de calcination du structurant organique et de désalumination de la charpente sont réalisées simultanément. Puis, la zéolithe est éventuellement traitée par au moins une solution aqueuse d'un acide minéral (par exemple de HNO_3 ou de HCl) ou organique($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ par exemple). Enfin, le solide ainsi obtenu peut être éventuellement soumis à au moins un échange ionique par au moins une solution NH_4NO_3 , de manière à éliminer pratiquement tout cation alcalin, en particulier le sodium, présent en position cationique dans la zéolithe.

25 [0016] On emploie avantageusement des zéolithes bêta, soit entièrement sous forme hydrogène, soit éventuellement, elle a été partiellement échangée avec des cations métalliques, par exemple des cations des métaux alcalins ou alcalino-terreux et/ou des cations de métaux de terres rares de numéro atomique 57 à 71 inclus (Zeolite Molecular Sieves Structure, Chemistry and Uses, D.W. BRECK, J. WILLEY and sons 1973). Le rapport atomique cation/Al est inférieur à 0,8, de préférence inférieur à 0,5 et de manière encore plus préférée inférieur à 0,1.

30 [0017] Les zéolithes Béta préférées selon l'invention présentent des surfaces BET supérieures à 400 m^2/g et de préférence comprises entre environ 450 et 850 m^2/g .

35 [0018] Le catalyseur selon l'invention présente une activité et une sélectivité en hydrocraquage plus importante que les formules catalytiques à base de zéolithe bêta connues dans l'art antérieur. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, il semble que cette activité particulièrement élevée des catalyseurs de la présente invention est due aux renforcement de l'acidité du catalyseur par la présence de l'élément promoteur (P, B, Si). En particulier, la présence conjointe du bore et du silicium sur la matrice induit une amélioration tout à fait intéressante des propriétés en hydrocraquage par rapport aux catalyseurs utilisés habituellement. Le renforcement est également accentué par la présence d'élément du groupe VIIIB.

40 [0019] Le catalyseur de la présente invention renferme généralement en % poids par rapport à la masse totale du catalyseur :

45

- 50 - 0,1 à 60%, de préférence de 0,1 à 50% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 40% d'au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi parmi le groupe VIIIB et le groupe VIII (les % étant exprimés en % oxyde),
- 0,1 à 99%, de préférence de 1 à 98% d'au moins une matrice minérale poreuse amorphe ou mal cristallisée (généralement de type oxyde),
- 0,1 à 99,7%, avantageusement de 0,1 à 90 %, de préférence de 0,1 à 80% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 60% de zéolithe bêta comme définie précédemment, et de préférence désaluminée.

55

le dit catalyseur renferme en outre :

- 0,1 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 10% d'un élément promoteur choisi dans le groupe formé par le bore, le silicium et le phosphore (les % étant exprimés en % oxyde),

et éventuellement,

5

- 0 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 10% d'au moins un élément choisi dans le groupe VIIA(halogènes), de préférence le fluor
- 0 à 20%, de préférence de 0,1 à 20 % ou de 0,1 à 15% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 10% d'au moins un élément choisi dans le groupe VIIB (les % étant exprimés en % oxyde).

10

[0020] Les métaux du groupe VIB, du groupe VIII et du groupe VIIB du catalyseur de la présente invention peuvent être présent en totalité ou partiellement sous la forme métallique et/ou oxyde et/ou sulfure.

[0021] La fonction hydrogénante est assurée par au moins un élément des groupes VIB ou VIII. Parmi les éléments du groupe VIB, le molybdène et le tungstène sont préférés.

15

[0022] Les sources d'élément du groupe VIB qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de molybdène et de tungstène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et tungstiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, le tungstate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique et leurs sels. On utilise de préférence les oxydes et les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium et le tungstate d'ammonium

20

[0023] Le catalyseur de la présente invention peut renfermer un métal du groupe VIII tel que fer, ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platine et de préférence cobalt, nickel. D'une manière avantageuse on utilise les associations de métaux suivantes : nickel-molybdène, cobalt-molybdène, fer-molybdène, fer-tungstène, nickel-tungstène, cobalt-tungstène, les associations préférées sont : nickel-molybdène, nickel-tungstène. Il est également possible d'utiliser des associations de trois métaux par exemple nickel-cobalt-molybdène.

25

[0024] Les sources d'élément du groupe VIII qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, on utilisera les nitrates, les sulfates, les phosphates, les halogénures par exemple, chlorures, bromures et fluorures, les carboxylates par exemple acétates et carbonates.

30

[0025] Le catalyseur de l'invention peut renfermer au moins un élément du groupe VIIB tel que le manganèse, le technétium, le rhénium : le manganèse et le rhénium étant préférés.

35

[0026] Les sources d'élément du groupe VIIB qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. On utilise de préférence les sels d'ammonium, les nitrates et les chlorures.

40

[0027] Le catalyseur de la présente invention renferme donc également au moins une matrice minérale poreuse amorphe ou mal cristallisée généralement de type oxyde. On peut citer à titre d'exemple non limitatif les alumines, les silices, les silice-alumines. On peut choisir également les alumates. On préfère utiliser des matrices contenant de l'alumine, sous toutes ces formes connues de l'Homme du métier, et de manière encore plus préférée les alumines, par exemple l'alumine gamma.

45

[0028] On peut aussi avantageusement utiliser des mélanges d'alumine et de silice, des mélanges d'alumine et de silice-alumine.

50

L'élément promoteur (P, B, Si) est déposé sur le catalyseur. Il a été introduit sur le support contenant au moins la zéolithe et la matrice, et contenant également de préférence le ou les métaux hydrogénants.

55

[0029] L'élément promoteur, et en particulier le silicium introduit sur le support selon l'invention, est principalement localisé sur la matrice du support et peut être caractérisé par des techniques telles que la microsonde de Castaing (profil de répartition des divers éléments), la microscopie électronique par transmission couplée à une analyse X des composants du catalyseurs, ou bien encore par l'établissement une cartographie de répartition des éléments présents dans le catalyseur par microsonde électronique. Ces analyses locales vont fournir la localisation des divers éléments, en particulier la localisation de l'élément promoteur, notamment de la silice amorphe sur la matrice du support due à l'introduction du silicium promoteur selon l'invention. La localisation du silicium de la charpente de la zéolithe contenue dans le support est aussi révélée. Par ailleurs, une estimation quantitative des teneurs locales en silicium ou autres éléments promoteur peut-être effectuée.

60

[0030] D'autre part, la RMN du solide du ^{29}Si à rotation à l'angle magique est une technique qui permet de détecter la présence de silice amorphe introduite dans le catalyseur selon le mode opératoire décrit dans la présente invention.

65

[0031] La source de bore peut être l'acide borique, de préférence l'acide orthoborique H_3BO_3 , le baborate ou le pentaborate d'ammonium, l'oxyde de bore, les esters boriques. Le bore peut par exemple être introduit sous la forme d'un mélange d'acide borique, d'eau oxygénée et un composé organique basique contenant de l'azote tels que l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires, les amines cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole. Le bore peut être introduit par exemple par une solution d'acide borique dans un mélange eau/alcool.

5 [0032] La source de phosphore préférée est l'acide orthophosphorique H_3PO_4 , mais ses sels et esters comme les phosphates d'ammonium conviennent également. Le phosphore peut par exemple être introduit sous la forme d'un mélange d'acide phosphorique et un composé organique basique contenant de l'azote tels que l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires, les amines cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole.

[0033] L'imprégnation du molybdène peut être facilitée par ajout d'acide phosphorique dans les solutions de para-molybdate d'ammonium, ce qui permet d'introduire aussi le phosphore de façon à promouvoir l'activité catalytique. D'autres composés du phosphore peuvent être utilisés comme il est bien connu de l'homme du métier.

10 [0034] De nombreuses sources de silicium peuvent être employées. Ainsi, on peut utiliser l'orthosilicate d'éthyle $Si(OEt)_4$, les siloxanes, les polysiloxanes, les silicones, les émulsions de silicones, les silicates d'halogénures comme le fluorosilicate d'ammonium $(NH_4)_2SiF_6$ ou le fluorosilicate de sodium Na_2SiF_6 . L'acide silicomolybdique et ses sels, l'acide silicotungstique et ses sels peuvent également être avantageusement employés. Le silicium peut être ajouté par exemple par imprégnation de silicate d'éthyle en solution dans un mélange eau/alcool. Le silicium peut être ajouté par exemple par imprégnation d'une émulsion de silicone dans l'eau.

15 [0035] Le catalyseur de l'invention peut également renfermer au moins un halogène, le fluor étant préféré.

[0036] Les sources d'élément du groupe VIIA qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les anions fluorures peuvent être introduits sous forme d'acide fluorhydrique ou de ses sels. Ces sels sont formés avec des métaux alcalins, l'ammonium ou un composé organique. Dans ce dernier cas, le sel est avantageusement formé dans le mélange réactionnel par réaction entre le composé organique et l'acide fluorhydrique. Il est également possible d'utiliser des composés hydrolysables pouvant libérer des anions fluorures dans l'eau, comme le fluorosilicate d'ammonium $(NH_4)_2SiF_6$, le tétrafluorure de silicium SiF_4 ou de sodium Na_2SiF_6 . Le fluor peut être introduit par exemple par imprégnation d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique ou de fluorure d'ammonium.

20 [0037] L'élément promoteur et éventuellement l'élément choisi dans le groupe VIIA des halogénures, peuvent être introduits par imprégnation dans le catalyseur à divers niveaux de la préparation et de diverses manières.

25 [0038] D'une façon générale on prépare un mélange contenant au moins une matrice, de la zéolithe bêta, et éventuellement au moins un métal hydrogénant choisi parmi les métaux du groupe VIII et du groupe VIIB. Le mélange est ou n'est pas mis en forme. Il peut contenir éventuellement au moins un élément du groupe VIIB.

30 [0039] L'imprégnation du mélange (avec au moins une solution contenant au moins un élément promoteur et éventuellement l'halogène) est de préférence effectuée par la méthode d'imprégnation dite "à sec" bien connue de l'homme du métier. L'imprégnation peut être effectuée en une seule étape par une solution contenant l'ensemble des éléments constitutifs du catalyseur final, ou par une ou plusieurs opérations d'imprégnation par exemple avec excès de solution sur le précurseur calciné.

35 [0040] Dans le cas où le catalyseur contient du bore, une méthode préférée selon l'invention consiste à préparer une solution aqueuse d'au moins un sel de bore tel que le bborate d'ammonium ou le pentaborate d'ammonium en milieu alcalin et en présence d'eau oxygénée et à procéder à une imprégnation dite à sec, dans laquelle on remplit le volume des pores du précurseur par la solution contenant le bore.

40 [0041] Dans le cas où le catalyseur contient du silicium on utilisera de préférence une solution d'un composé du silicium de type silicone.

45 [0042] Dans le cas où le catalyseur contient du bore et du silicium, le dépôt de bore et de silicium peut aussi se faire de manière simultanée en utilisant une solution contenant un sel de bore et un composé du silicium de type silicone. Ainsi, par exemple (et dans le cas préféré où par exemple le précurseur est un catalyseur de type nickel-molybdène supporté sur un support contenant de la zéolithe et de l'alumine) il est possible d'imprégnier ce précurseur par de la solution aqueuse de bborate d'ammonium et de silicone Rhodorsil E1P de la société Rhône Poulenc, de procéder à un séchage par exemple à 80°C, puis d'imprégnier par une solution de fluorure d'ammonium, de procéder à un séchage par exemple à 80°C, et de procéder à une calcination par exemple et de façon préférée sous air en lit traversé, par exemple à 500°C pendant 4 heures.

50 [0043] Dans le cas où le catalyseur contient au moins un élément du groupe VIIA, on imprègne le mélange par au moins une solution d'au moins un élément du groupe VIIA, avant, après ou simultanément à l'imprégnation par la solution de l'élément promoteur. Il est par exemple possible d'imprégnier le catalyseur par une solution de fluorure d'ammonium, de procéder à un séchage par exemple à 80°C, et de procéder à une calcination par exemple et de façon préférée sous air en lit traversé, par exemple à 500°C pendant 4 heures.

55 [0044] D'autres séquences d'imprégnation peuvent être mises en oeuvre pour obtenir le catalyseur de la présente invention.

[0045] Dans le cas où le catalyseur contient un élément du groupe VIIB déposé, on imprègne le mélange par au moins une solution d'au moins un élément du groupe VIIB, avant, après ou simultanément à l'imprégnation par la solution de l'élément promoteur.

[0046] Dans le cas où les métaux sont introduits en plusieurs imprégnations des sels précurseurs correspondants, une étape de séchage intermédiaire du catalyseur est généralement effectuée à une température généralement com-

prise entre 60 et 250°C et avantageusement une étape de calcination intermédiaire du catalyseur est généralement effectuée à une température comprise entre 150 et 800 °C, généralement entre 250 et 600 °C.

[0047] Généralement, afin de terminer la préparation du catalyseur, on laisse reposer le solide humide sous une atmosphère humide à une température comprise entre 10 et 80°C, puis on sèche le solide humide obtenu à une température comprise entre 60 et 150°C, et enfin on calcine le solide obtenu à une température comprise entre 150 et 800°C, généralement entre 250 et 600 °C.

[0048] Un catalyseur préféré de l'invention contient du bore et du silicium, et avantageusement il contient en outre du phosphore. De préférence, il contient également du nickel et du molybdène ou du cobalt et du molybdène, ou du nickel et du tungstène.

[0049] De façon préférée, un catalyseur NiMo ou NiMoP sur un support comprenant un mélange d'alumine et de zéolithe bêta est imprégné par une solution aqueuse de bore puis une solution aqueuse de silicium (ou l'inverse solution de silicium puis de bore) ou est imprégnée par une solution aqueuse commune de bore et de silicium. Ainsi, il est possible d'imprégnier dans un premier temps la solution contenant le silicium, de sécher, de calciner et d'imprégnier la solution contenant le bore de sécher et de procéder à une calcination finale.

[0050] Il est également possible d'imprégnier dans un premier temps la solution contenant le bore, de sécher, de calciner et d'imprégnier la solution contenant le silicium de sécher et de procéder à une calcination finale.

[0051] Il est aussi possible d'imprégnier dans un premier temps le précurseur avec une solution contenant du phosphore, de sécher, de calciner puis d'imprégnier le solide obtenu avec la solution contenant le bore, de sécher, de calciner et d'imprégnier la solution contenant le silicium de sécher et de procéder à une calcination finale.

[0052] De façon plus particulière, le procédé de préparation du catalyseur de la présente invention comprend les étapes suivantes :

a) on prépare un mélange ci-après dénommé le précurseur, renfermant au moins les composés suivants : au moins une matrice poreuse amorphe ou mal cristallisée, au moins une zéolithe bêta de type structural BEA, au moins un élément du groupe VIB, et éventuellement au moins un élément du groupe VIII, éventuellement au moins un élément du groupe VIIIB, éventuellement du phosphore, le tout étant de préférence mis en forme et séché,

b) on imprègne le précurseur défini à l'étape a), par une solution aqueuse contenant du bore et/ou du silicium, éventuellement du phosphore et éventuellement au moins un élément du groupe VIIA,

et avantageusement on termine le procédé de la façon suivante :

c) on laisse reposer le solide humide sous une atmosphère humide à une température comprise entre 10 et 80°C,

d) on sèche le solide humide obtenu à l'étape b) à une température comprise entre 60 et 150°C,

e) on calcine le solide obtenu à l'étape c) à une température comprise entre 150 et 800°C.

[0053] L'étape b) ci-dessus peut être réalisée selon les méthodes classiques de l'homme du métier.

[0054] L'étape b) nécessite de disposer d'une solution aqueuse contenant du bore et/ou du silicium et donc est différente des méthodes classiques de dépôt du B et/ou du Si connues de l'homme du métier. Une méthode préférée selon l'invention consiste à préparer une solution aqueuse d'au moins un sel de bore tel que le bborate d'ammonium ou le pentaborate d'ammonium en milieu alcalin et en présence d'eau oxygénée et d'introduire dans la solution un composé du silicium de type silicone et à procéder à une imprégnation dite à sec, dans laquelle on remplit le volume des pores du précurseur par la solution contenant le B et le Si. Cette méthode de dépôt du B et du Si est meilleure que la méthode conventionnelle employant une solution alcoolique d'acide borique ou une solution d'orthosilicate d'éthyle dans l'alcool.

[0055] Les catalyseurs obtenus par la présente invention sont mise en forme sous la forme de grains de différentes formes et dimensions. Ils sont utilisés en général sous la forme d'extrudés cylindriques ou polylobés tels que bilobés, trilobés, polylobés de forme droite ou torsadée, mais peuvent éventuellement être fabriqués et employés sous la forme de poudre concassées, de tablettes, d'anneaux, de billes, de roues. Ils présentent une surface spécifique mesurée par adsorption d'azote selon la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller, J. Am. Chem. Soc., vol. 60, 309-316 (1938)) comprise entre 50 et 600 m²/g, un volume poreux mesuré par porosimétrie au mercure compris entre 0,2 et 1,5 cm³/g et une distribution en taille de pores pouvant être monomodale, bimodale ou polymodale.

[0056] L'invention concerne également un procédé de conversion de charges hydrocarbonées avec le catalyseur ci-dessus décrit et en particulier les procédés d'hydrocraquage des charges hydrocarbonées.

[0057] Les catalyseurs obtenus par la présente invention sont utilisables pour l'hydrocraquage de charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières. Les charges employées dans le procédé sont par exemple des essences,

des kérosènes, des gas-oils, des gas-oils sous vide, des résidus atmosphériques, des résidus sous vide, des distillats atmosphériques, des distillats sous vide, des fuels lourds, des huiles, des cires et des paraffines, des huiles usagées, des résidus ou des bruts désasphaltés, des charges provenant des procédés de craquage thermique (sans hydrogène) ou de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC) et leurs mélanges. Elles contiennent des hétéroatomes tels que soufre, 5 oxygène et azote et éventuellement des métaux.

5 [0058] Les catalyseurs ainsi obtenus sont utilisés avantageusement pour l'hydrocraquage en particulier de coupes hydrocarbonées lourdes de type distillats sous vide, résidus désasphaltés ou hydrotraités ou équivalents. Les coupes lourdes sont de préférence constituées d'au moins de 80% en volume de composés dont les points d'ébullition sont d'au moins 350°C et de préférence entre 350 et 580 °C (c'est-à-dire correspondant à des composés contenant au moins 15 à 20 atomes de carbone). Elles contiennent généralement des hétéroatomes tels que soufre et azote. La teneur en azote est usuellement comprise entre 1 et 5000 ppm poids et la teneur en soufre entre 0,01 et 5% poids.

10 [0059] Les conditions de l'hydrocraquage telles que température, pression, taux de recyclage d'hydrogène, vitesse 15 volumique horaire, pourront être très variables en fonction de la nature de la charge, de la qualité des produits désirés et des installations dont dispose le raffineur. La température est en général supérieure à 200°C et souvent comprise entre 250°C et 480°C. La pression est supérieure à 0,1 MPa et souvent supérieure à 1 MPa. Le taux de recyclage d'hydrogène est au minimum de 50 et souvent compris entre 80 et 5000 normaux litres d'hydrogène par litre de charge. La vitesse volumique horaire est comprise en général entre 0,1 et 20 volume de charge par volume de catalyseur et par heure.

20 [0060] Les catalyseurs de la présente invention sont de préférence soumis à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfure avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement d'activation par sulfuration est bien connu de l'Homme du métier et peut être effectué par toute méthode déjà décrite dans la littérature.

25 [0061] Une méthode de sulfuration classique bien connue de l'homme du métier consiste à chauffer en présence d'hydrogène sulfuré à une température comprise entre 150 et 800°C, de préférence entre 250 et 600°C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé.

[0062] Le catalyseur de la présente invention peut être avantageusement employé pour l'hydrocraquage de coupes de type distillats sous vide fortement chargée en soufre et azote.

30 [0063] Dans un premier mode de réalisation ou d'hydrocraquage partiel encore appellé hydrocraquage doux, le niveau de conversion est inférieur à 55%. Le catalyseur selon l'invention est alors employé à une température en général supérieure ou égale à 230°C et de préférence à 300°C, généralement d'au plus 480°C, et souvent comprise entre 350°C et 450°C. La pression est en général supérieure à 2MPa et de préférence 3MPa, elle est inférieure à 12MPa et de préférence inférieure à 10MPa. La quantité d'hydrogène est au minimum de 100 normaux litre d'hydrogène par litre de charge et souvent comprise entre 200 et 3000 normaux litre d'hydrogène par litre de charge. La vitesse volumique horaire est comprise en général entre 0,1 et 10h⁻¹. Dans ces conditions, les catalyseurs de la présente invention présentent une meilleure activité en conversion, en hydrodésulfuration et en hydrodéazotation que les catalyseurs commerciaux.

35 [0064] Dans un second mode de réalisation, le catalyseur de la présente invention peut être employé pour l'hydrocraquage partiel, avantageusement dans des conditions de pression d'hydrogène modérée, de coupes par exemple de type distillats sous vide fortement chargées en soufre et azote qui ont été préalablement hydrotraitées. Dans ce mode d'hydrocraquage le niveau de conversion est inférieur à 55%. Dans ce cas le procédé de conversion de coupe pétrolière se déroule en deux étapes. les catalyseurs selon l'invention étant utilisés dans la deuxième étape. Le catalyseur de la première étape a une fonction d'hydrotraitement et comprend une matrice de préférence à base d'alumine, et de préférence ne contenant pas de zéolithe, et au moins un métal ayant une fonction hydrogénante. Ladite matrice est choisie dans le groupe formé par l'alumine, la silice-alumine, la magnésie, la zircone, l'oxyde de titane, les aluminaates. La fonction d'hydrotraitement est assurée par au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII tels que le nickel et le cobalt notamment. On peut utiliser une combinaison d'au moins un métal ou composé de métal du groupe VI (notamment le molybdène ou le tungstène) et d'au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII (notamment le cobalt ou le nickel) de la classification périodique des éléments. La concentration totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII est comprise entre 5 et 40 % en poids et de préférence entre 7 et 30 % en poids et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique en métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre 1,25 et 20 et de préférence entre 2 et 10. De plus, ce catalyseur peut contenir du phosphore. La teneur en phosphore, exprimée en concentration en pentaoxyde de diphosphore P₂O₅ sera d'au plus 15% généralement, de préférence comprise entre 0,1 et 15 % en poids et de préférence comprise entre 0,15 et 10% en poids. Il peut également contenir du bore dans un rapport B/P = 1,05 - 2 (atomique), la somme des teneurs en B et P exprimée en oxydes étant de 5-15 % poids.

40 [0065] La première étape se déroule généralement à une température de 350-460°C, de préférence 360-450°C, une pression totale d'au moins 2MPa et de préférence 3 MPa, une vitesse volumique horaire de 0.1-5h⁻¹ et de préférence 0.2-2h⁻¹ et avec une quantité d'hydrogène d'au moins 100NI/NI de charge, et de préférence 260-3000NI/NI de

charge.

[0066] Dans ce second mode de réalisation, pour l'étape de conversion avec le catalyseur selon l'invention (ou seconde étape), les températures sont en général supérieures ou égales à 230°C et souvent comprises entre 300°C et 430°C. La pression est en général d'au moins 2MPa et de préférence 3MPa, elle est inférieure à 12MPa et de préférence inférieure à 10MPa. La quantité d'hydrogène est au minimum de 100l/l de charge et souvent comprise entre 200 et 3000l/l d'hydrogène par litre de charge. La vitesse volumique horaire est comprise en général entre 0,15 et 10h⁻¹. Dans ces conditions, les catalyseurs de la présente invention présentent une meilleure activité en conversion, en hydrodésulfuration, en hydrodéazotation et une meilleure sélectivité en distillats moyens que les catalyseurs commerciaux. La durée de vie des catalyseurs est également améliorée dans la plage de pression modérée.

[0067] Dans un autre mode de réalisation, le catalyseur de la présente invention peut être employé pour l'hydrocraquage dans des conditions de pression élevées d'au moins 5 Mpa, de préférence d'au moins 10 Mpa, et avantageusement d'au moins 12 Mpa. Les coupes traitées sont par exemple de type distillats sous vide fortement chargée en soufre et azote qui ont été préalablement hydrotraitées. Dans ce mode d'hydrocraquage le niveau de conversion est supérieur ou égal à 55%. Dans ce cas, le procédé de conversion de coupe pétrolière se déroule en deux étapes, le catalyseur selon l'invention étant utilisé dans la deuxième étape.

[0068] Le catalyseur de la première étape est identique à celui-ci décrit précédemment et utilisé dans les conditions décrites, la pression étant ajustée à celle de cet autre mode de réalisation.

[0069] Pour l'étape de conversion avec le catalyseur selon l'invention (ou seconde étape), les températures sont en général supérieures ou égales à 230°C et souvent comprises entre 300°C et 430°C. La quantité d'hydrogène est au minimum de 100l/l de charge et souvent comprise entre 200 et 3000l/l d'hydrogène par litre de charge. La vitesse volumique horaire est comprise en général entre 0,15 et 10h⁻¹.

[0070] Dans ces conditions, les catalyseurs de la présente invention présentent une meilleure activité en conversion et une meilleure sélectivité en distillats moyens que les catalyseurs commerciaux, même pour des teneurs en zéolithe considérablement plus faibles que celles des catalyseurs commerciaux.

[0071] Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1 : Préparation d'un support contenant une zéolithe bêta

[0072] Un support de catalyseur d'hydrocraquage contenant une zéolithe bêta a été fabriqué en grande quantité de façon à pouvoir préparer différents catalyseurs à base du même support. Pour cela on utilise 18,9 % poids d'une zéolithe bêta possédant un rapport Si/Al global (mesuré par fluorescence X) de 23,1, un rapport atomique mesuré par adsorption atomique de Na/Al=0,003, une surface BET de 720 m²/g et un volume poreux de 0,298ml d'azote liquide/g (à la température de l'azote liquide) à P/Po=0,14, que l'on mélange à 81,1 % poids d'une matrice composée de boehmite tabulaire ultrafine ou gel d'alumine commercialisée sous le nom SB3 par la société Condéa Chemie GmbH. Ce mélange de poudre a été ensuite mélangé à une solution aqueuse contenant de l'acide nitrique à 66% (7% poids d'acide par gramme de gel sec) puis malaxé pendant 15 minutes. A l'issue de ce malaxage, la pâte obtenue est passée à travers une filière ayant des orifices cylindriques de diamètre égal à 1,4 mm. Les extrudés sont ensuite séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air humide contenant 7,5% volume d'eau. On obtient ainsi des extrudés cylindriques de 1,2 mm de diamètre, ayant une surface spécifique de 286 m²/g, un volume poreux de 0,39 cm³/g et une distribution en taille de pore monomodale centrée sur 11 nm. L'analyse de la matrice par la diffraction des rayons X révèle que celle ci est composée d'alumine gamma cubique de faible cristallinité et de zéolithe bêta.

Exemple 2 : Préparation de catalyseurs d'hydrocraquage contenant une zéolithe bêta

[0073] Les extrudés de support contenant une zéolithe bêta de l'exemple 1 sont imprégnés à sec par une solution aqueuse d'un mélange d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de nickel, séchés une nuit à 120°C sous air et enfin calcinés sous air à 550°C. Les teneurs pondérales en oxydes du catalyseur CZ4 obtenus sont indiquées dans le tableau 1.

[0074] Nous avons imprégné l'échantillon de catalyseur CZ4 par une solution aqueuse renfermant du bborate d'ammonium de manière à déposer environ 1,7% masse de B₂O₃. Après maturation à température ambiante dans une atmosphère saturée en eau, les extrudés imprégnés sont séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air sec. On obtient un catalyseur nommé CZ4B : NiMo/alumine-bêta dopée au bore. Un catalyseur CZ4Si a été obtenu par la même procédure que le catalyseur CZ4B ci-dessus mais en remplaçant dans la solution d'imprégnation le précurseur de bore par l'émulsion de silicium Rhodorsil EP1. Pour ce catalyseur, on cherche à déposer une quantité de silicium d'environ 1,6% en masse de SiO₂.

[0075] Les extrudés de support contenant une zéolithe bêta de l'exemple 1 sont imprégnés à sec par une solution aqueuse d'un mélange d'heptamolybdate d'ammonium, de nitrate de nickel et d'acide orthophosphorique, séchés une

5 nuit à 120°C sous air et enfin calcinés sous air à 550°C. Le catalyseur CZ4P est ainsi obtenu.

10 [0076] Nous avons imprégné l'échantillon de catalyseur CZ4P par une solution aqueuse renfermant du bborate d'ammonium de manière à déposer environ 1,7% masse de B₂O₃. Après maturation à température ambiante dans une atmosphère saturée en eau, les extrudés imprégnés sont séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air sec. On obtient un catalyseur nommé CZ4PB : NiMo/alumine-béta dopée au bore. Un catalyseur CZ4PSi a été obtenu par la même procédure que le catalyseur CZ4PB ci-dessus mais en remplaçant dans la solution d'imprégnation le précurseur de bore par l'émulsion de silicone Rhodorsil EP1. Pour ce catalyseur, on cherche à déposer une quantité de silicium promoteur d'environ 1,5% en masse de SiO₂. Enfin, un catalyseur CZ4PBSi a été obtenu par la même procédure que les catalyseurs ci-dessus mais en utilisant une solution aqueuse renfermant le bborate d'ammonium et l'émulsion de silicone Rhodorsil EP1 et les même conditions opératoires. On ajoute ensuite à ce catalyseur du fluor par imprégnation d'une solution d'acide fluorhydrique diluée de manière à déposer environ 1 % en poids de fluor. Après séchage pendant une nuit à 120°C et calcination à 550°C pendant 2 heures sous air sec on obtient le catalyseur CZ4PBSiF. Les teneurs finales en oxydes des catalyseurs CZ4 sont indiquées dans le tableau 1.

15 Tableau 1 :

Caractéristiques des catalyseurs CZ4								
Catalyseur	CZ4	CZ4 P	CZ4 Si	CZ4 B	CZ4 PB	CZ4 PSi	CZ4 PBSi	CZ4 PBSiF
MoO ₃ (% pds)	14,2	13,6	13,9	13,9	13,4	13,4	13,2	13,1
NiO (% pds)	3,5	3,4	3,4	3,4	3,3	3,3	3,3	3,2
P ₂ O ₅ (% pds)	0	4,2	0	0	4,1	4,1	4,1	4,0
B ₂ O ₃ (% pds)	0	0	0	1,85	1,7	0	1,7	1,6
SiO ₂ (% pds)	15,0	14,3	16,3	14,6	14,0	15,9	15,2	15,1
F (% pds)	0	0	0	0	0	0	0	0,95
Complément à 100% composé majoritairement de Al ₂ O ₃ (% pds)	67,3	64,5	66,3	66,1	63,5	63,3	62,5	62,05
Zéolite bêta (% pds)	15,5	14,9	15,3	15,3	14,6	14,7	14,4	14,3

35 [0077] Le catalyseur CZ4P a ensuite été imprégné par une solution aqueuse renfermant du nitrate de manganèse de manière à déposer environ 1,4% en masse de MnO₂. Après maturation à température ambiante dans une atmosphère saturée en eau, les extrudés imprégnés sont séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air sec. On obtient un catalyseur nommé CZ4PMn. On imprégne ensuite ce catalyseur par une solution aqueuse renfermant le bborate d'ammonium et l'émulsion de silicone Rhodorsil EP1(Rhone-Poulenc) de manière à déposer environ 1,9% masse de B2O3 et 1,9% masse de SiO2. Les extrudés imprégnés sont alors séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air sec et on obtient le catalyseur CZ4PMnBSi. On ajoute ensuite à ce catalyseur du fluor par imprégnation d'une solution d'acide fluorhydrique diluée de manière à déposer environ 1 % en masse de fluor. Après séchage pendant une nuit à 120°C et calcination à 550°C pendant 2 heures sous air sec on obtient le catalyseur CZ4PMnBSiF. Les teneurs pondérales de ces catalyseurs sont indiquées dans le tableau 2.

40 Tableau 2 :

Caractéristiques des catalyseurs CZ4 contenant du manganèse			
Catalyseur	CZ4 PMn	CZ4 PMnBSi	CZ4 PMnBSiF
MoO ₃ (% pds)	13,4	12,9	12,8
NiO (% pds)	3,3	3,2	3,2
MnO ₂ (% pds)	1,3	1,3	1,2
P ₂ O ₅ (% pds)	4,2	4,0	4,0

Tableau 2 : (suite)

Caractéristiques des catalyseurs CZ4 contenant du manganèse			
Catalys ur	CZ4 PMn	CZ4 PMnBSi	CZ4 PMnBSiF
B ₂ O ₃ (% pds)	0	1,9	1,8
SiO ₂ (% pds)	14,1	15,3	15,1
F (%pds)	0	0	1,15
Complément à 100% composé majoritairement de Al ₂ O ₃ (% pds)	63,7	61,4	61,9
Zéolite bêta (% pds)	14,7	14,2	14,0

[0078] L'analyse, par microsonde électronique, des catalyseurs CZ4PSi, CZ4PBSi, CZ4PBSiF (tableau 1), et des catalyseurs CZ4PMnBSi, CZ4PMnBSiF (tableau 2) montre que le silicium ajouté au catalyseur selon l'invention est principalement localisé sur la matrice et se trouve sous forme de silice amorphe

Exemple 3 : Comparaison des catalyseurs en hydrocraquage d'un gazole sous vide à conversion partielle.

[0079] Les catalyseurs dont les préparations sont décrites dans les exemples précédents sont utilisés dans les conditions de l'hydrocraquage à pression modérée sur une charge pétrolière dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

Densité (20/4)	0,921
Soufre (% poids)	2,46
Azote (ppm poids)	1130
Distillation simulée point initial	365°C
point 10 %	430°C
point 50 %	472°C
point 90 %	504°C
point final	539°C
point d'écoulement	+ 39°C

[0080] L'unité de test catalytique comprend deux réacteurs en lit fixe, à circulation ascendante de la charge ("up-flow). Dans le premier réacteur, celui dans lequel la charge passe en premier, on introduit le catalyseur de première étape d'hydrotraitemen HTH548 vendu par la société Procatalyse comprenant un élément du groupe VI et un élément du groupe VIII déposés sur alumine. Dans le second réacteur, celui dans lequel la charge passe en dernier, on introduit un catalyseur d'hydrocraquage décrit ci-dessus. Dans chacun des réacteurs, on introduit 40 ml de catalyseur. Les deux réacteurs fonctionnent à la même température et à la même pression. Les conditions opératoires de l'unité de test sont les suivantes :

Pression totale	5 MPa
Catalyseur d'hydrotraitemen	40 cm ³
Catalyseur d'hydrocraquage	40 cm ³
Température	400°C
Débit d'hydrogène	20 l/h
Débit de charge	40 cm ³ /h

[0081] Les deux catalyseurs subissent une étape de sulfuration in-situ avant réaction. Notons que toute méthode de sulfuration in-situ ou ex-situ est convenable. Une fois la sulfuration réalisée, la charge décrite ci-dessus peut être transformée.

[0082] Les performances catalytiques sont exprimées par la conversion brute à 400°C (CB), par la sélectivité brute en distillats moyens (SB) et par les conversions en hydrodésulfuration (HDS) et en hydrodéazotation (HDN). Ces performances catalytiques sont mesurées sur le catalyseur après qu'une période de stabilisation, généralement au moins 48 heures, ait été respectée.

5 [0083] La conversion brute CB est prise égale à :

$$CB = \% \text{ pds de } 380^\circ\text{C} \text{ de l'effluent}$$

10 [0084] La fraction 380°C^- de l'effluent signifiant la partie de l'effluent bouillant au dessous de 380°C .
 [0085] La sélectivité brute SB en distillats moyens est prise égale à :

$$15 SB = 100 * \text{poids de la fraction } (150^\circ\text{C}-380^\circ\text{C}) / \text{poids de la fraction } 380^\circ\text{C}^- \text{ de l'effluent}$$

10 [0086] La conversion en hydrodésulfuration HDS est prise égale à :

$$15 HDS = (S_{\text{initial}} - S_{\text{effluent}}) / S_{\text{initial}} * 100 = (24600 - S_{\text{effluent}}) / 24600 * 100$$

20 [0087] La conversion en hydrodéazotation HDN est prise égale à :

$$20 HDN = (N_{\text{initial}} - N_{\text{effluent}}) / N_{\text{initial}} * 100 = (1130 - N_{\text{effluent}}) / 1130 * 100$$

25 [0088] Dans le tableau 3 suivant, nous avons reporté la conversion brute CB à 400°C , la sélectivité brute SB, la conversion en hydrodésulfuration HDS et la conversion en hydrodéazotation HDN pour les quatre catalyseurs.

Tableau 3

Activités catalytiques des catalyseurs en hydrocraquage partiel à 400°C					
		CB (%pds)	SB (%)	HDS (%)	HDN (%)
30	CZ4	NiMo/Bêta	50,0	65,0	98,95
	CZ4P	NiMoP/Bêta	50,2	65,0	99,21
35	CZ4B	NiMoB/Bêta	50,3	65,2	99,1
	CZ4Si	NiMoSi/Bêta	50,4	65,0	99,15
	CZ4PB	NiMoPB/Bêta	50,4	64,0	99,25
	CZ4PSi	NiMoPSi/Bêta	50,4	64,5	99,35
	CZ4PBSi	NiMoPBSi/Bêta	50,9	64,1	99,52
					98,9

40 [0089] Les résultats du tableau 3 montrent que l'association des dopants B et/ou Si apporte une amélioration des performances du catalyseur en conversion, avec une diminution tolérable de la sélectivité brute en distillats moyen.

[0090] De plus, les résultats du tableau 3 montrent qu'il est particulièrement avantageux d'introduire le silicium sur un précurseur contenant déjà les éléments du groupe VIB et/ou VIII et éventuellement au moins l'un des éléments P, B et F.

45 [0091] Les catalyseurs à base de zéolithe bêta de l'invention contenant un élément promoteur permettant d'améliorer les performances des catalyseurs d'hydrocraquage, et ceux contenant du phosphore et du bore et/ou du silicium sont donc particulièrement intéressants pour l'hydrocraquage partiel de charge de type distillats sous vide contenant de l'azote et en particulier sous une pression d'hydrogène modérée.

50 Exemple 4 : Comparaison des catalyseurs en hydrocraquage d'un gazole sous vide à haute conversion

[0092] Les catalyseurs dont les préparations sont décrites aux exemples précédents sont utilisés dans les conditions de l'hydrocraquage à conversion élevée (60-100%). La charge pétrolière est un distillat sous vide hydrotraité dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

Densité (20/4)	0,869
Soufre (ppm poids)	502

(suite)

Azote (ppm poids)	10
Distillation simulée point initial	298 °C
point 10 %	369 °C
point 50 %	427 °C
point 90 %	481 °C
point final	538 °C

5

10

[0093] Cette charge a été obtenue par hydrotraitements d'un distillat sous vide sur un catalyseur HR360 vendu par la société Procatalyse comprenant un élément du groupe VI et un élément du groupe VIII déposés sur alumine.

15

[0094] On ajoute ensuite à cette charge 0,6% poids d'aniline et 2% poids de diméthylsulfure afin de simuler les pressions partielles d'HS2 et d'NH3 présente dans la deuxième étape d'hydrocraquage. La charge ainsi préparée est injectée dans l'unité de test d'hydrocraquage qui comprend un réacteur en lit fixe, à circulation ascendante de la charge ("up-flow"), dans lequel est introduit 80 ml de catalyseur. Le catalyseur est sulfuré par un mélange n-hexane/DMDS+aniline jusqu'à 320°C. Notons que toute méthode de sulfuration in-situ ou ex-situ est convenable. Une fois la sulfuration réalisée, la charge décrite ci-dessus peut être transformée. Les conditions opératoires de l'unité de test sont les suivantes :

20

25

Pression totale	9 MPa
Catalyseur	80 cm ³
Température	360-420°C
Débit d'hydrogène	80 l/h
Débit de charge	80 cm ³ /h

30

[0095] Les performances catalytiques sont exprimées par la température qui permet d'atteindre un niveau de conversion brute de 70 % et par la sélectivité brute en distillats moyen 150-380°C. Ces performances catalytiques sont mesurées sur le catalyseur après qu'une période de stabilisation, généralement au moins 48 heures, ait été respectée.

[0096] La conversion brute CB est prise égale à :

$$CB = \% \text{ pds de } 380^\circ\text{C} \text{ de l'effluent}$$

35

[0097] La sélectivité brute SB en distillat moyen est prise égale à :

$$SB = 100 * \text{poids de la fraction (150}^\circ\text{C-380}^\circ\text{C}) / \text{poids de la fraction 380}^\circ\text{C de l'effluent}$$

40

[0098] La température de réaction est fixée de façon à atteindre une conversion brute CB égale à 70% poids. Dans le tableau 4 suivant, nous avons reporté la température de réaction et la sélectivité brute pour les catalyseurs décrits précédemment.

45

50

55

Tableau 4 :

Activités catalytiques des catalyseurs en hydrocraquage haute conversion (70%)			
		T(°C)	SB (%)
CZ4	NiMo/béta	369	51,2
CZ4P	NiMoP/béta	369	51,5
CZ4PB	NiMoPB/béta	367	52,1
CZ4PSi	NiMoPSi/béta	367	52,4
CZ4PBSi	NiMoPBSi/béta	366	53,5
CZ4PBSiF	NiMoPBSiF/béta	365	54,8
CZ4PMn	NiMoPMn/béta	367	53,2

Tableau 4 : (suite)

Activités catalytiques des catalyseurs en hydrocraquage haute conversion (70%)				
		T(°C)	SB (%)	
	CZ4PMnBSi	NiMoPMnBSi/bêta	366	54,1
	CZ4PMnBSiF	NiMoPMnBSiF/bêta	364	55,2

[0099] L'ajout de bore et/ou de silicium au catalyseur contenant la zéolithe bêta et l'élément hydro-déshydrogénant permet d'améliorer l'activité en conversion, ce qui se traduit par une diminution de la température de réaction nécessaire pour atteindre 70% de conversion et permet d'obtenir une meilleure sélectivité brute en distillats moyens.

[0100] L'ajout de l'élément promoteur au catalyseur contenant la zéolithe bêta permet d'améliorer l'activité en conversion, ce qui se traduit par une diminution de la température de réaction nécessaire pour atteindre 70% de conversion et permet d'obtenir une meilleure sélectivité brute en distillats moyens. De plus, si l'on ajoute du manganèse on constate également une amélioration de l'activité convertissante avec une nette amélioration de la sélectivité brute en distillats moyens. Ces effets d'amélioration sont encore renforcés par la présence de fluor. On note l'intérêt de la combinaison phosphore avec bore et/ou silicium. Sans vouloir être lié à une théorie particulière, on attribue cet effet à une fonction hydrogénante exaltée par le et les éléments promoteurs, éventuellement en présence de Mn et/ou F.

[0101] Les catalyseurs selon l'invention sont donc particulièrement intéressants pour l'hydrocraquage à haute conversion de charge de type distillats sous vide, notamment à une pression d'hydrogène modérée.

Exemple 5

[0102] Un support est préparé de la même façon que dans l'exemple 1 mais avec une zéolite bêta désaluminée de rapport Si/Al = 42 obtenue par attaque directe à l'acide nitrique 1N, 10 ml/g de zéolite, à reflux 4h d'une zéolite bêta synthétisée avec un rapport Si/Al de 15, 3.

[0103] La zéolite désaluminée obtenue est lavée puis utilisée pour préparer des extrudats comme dans l'exemple 1 avec les mêmes proportions.

[0104] Sur le support, on dépose ensuite du phosphore, du bore et du silicium de la même façon que dans l'exemple 2 et dans les mêmes quantités, et l'ensemble est traité comme dans l'exemple 2. Un catalyseur CZ4'PBSi est obtenu.

[0105] Le catalyseur est soumis au test de l'exemple 4.

[0106] Pour 70 % de conversion, la température est de 369°C et la sélectivité de 54,0 % pds.

[0107] La catalyseur à base de zéolite bêta désaluminée est le plus performant.

35

Revendications

1. Catalyseur comprenant au moins une matrice, une zéolithe bêta, au moins un métal hydro-déshydrogénant, et au moins un élément promoteur déposé sur la matrice du catalyseur choisi dans le groupe formé par le bore, le silicium et le phosphore.

2. Catalyseur selon la revendication 1 dans lequel la zéolithe bêta est désaluminée.

3. Catalyseur selon la revendication 1, comprenant en outre au moins un métal du groupe VIIIB.

4. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre au moins un halogène.

5. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, comprenant en % poids par rapport à la masse totale de catalyseur :

- 0,1 à 60 % (exprimé en % pds d'oxyde) d'au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les métaux des groupes VIB et VIII
- 0,1 à 99 % d'au moins une matrice poreuse amorphe ou mal cristallisée.
- 0,1 à 99,7 % de zéolithe bêta,
- 0,1 à 20 % (exprimé en % pds d'oxyde) d'au moins un élément promoteur choisi dans le groupe formé par le bore, le silicium et le phosphore.
- 0 à 20 % d'au moins un halogène.

- 0 à 20 % (exprimé en % pds d'oxyde) d'au moins un élément du groupe VIIIB.

6. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes comprenant du bore et du silicium

5 7. Catalyseur selon la revendication 6 comprenant en outre du phosphore

8. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la matrice est choisie dans le groupe formé par l'alumine, la silice-alumine, la silice, les aluminates.

10 9. Catalyseur selon la revendication 4, dans lequel l'halogène est le fluor.

10. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le métal du groupe G VII B est le manganèse.

15 11. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes dans lequel les éléments hydro-déshydrogénants sont choisis parmi les combinaisons nickel-molybdène, nickel-tungstène, cobalt-molybdène, cobalt-tungstène, nickel-cobalt-molybdène.

20 12. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel on prépare un mélange d'au moins une matrice, une zéolithe bêta et éventuellement au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi parmi les métaux du groupe VIII et du groupe VIIB, on imprègne ledit mélange avec au moins une solution contenant au moins un élément promoteur choisi parmi le bore, le silicium et le phosphore.

25 13. Procédé de préparation selon la revendication 12 dans lequel on imprègne le mélange par au moins une solution d'au moins un élément du groupe VIIA, avant, après ou simultanément à l'imprégnation par la solution de l'élément promoteur

14. Procédé de préparation selon l'une des revendications 12 ou 13 dans lequel on imprègne le mélange par au moins une solution d'au moins un élément du groupe VIIIB, avant, après ou simultanément à l'imprégnation par la solution de l'élément promoteur

30 15. Procédé de préparation selon la revendication 12 dans lequel le mélange contient également le(s) élément(s) du groupe VIIIB.

16. Procédé de préparation selon l'une des revendications 12 à 15, dans lequel le mélange contient également du phosphore et est imprégné par au moins une solution contenant du bore et par au moins une solution contenant du silicium.

35 17. Procédé pour la conversion des hydrocarbures avec un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 11 ou avec un catalyseur préparé selon l'une des revendications 12 à 16.

40 18. Procédé selon la revendication 17 pour l'hydrocraquage.

19. Procédé la revendication 18, opérant à au moins 200°C sous une pression supérieure à 0,1 MPa, avec un taux de recyclage hydrogène d'au moins 50 et une vitesse volumique horaire de 0,1-20 h⁻¹.

45 20. Procédé selon l'une des revendications 18 à 19, opérant à une température d'au moins 230°C, sous une pression de plus de 2 MPa et inférieure à 12 Mpa, avec une vitesse volumique horaire de 0,1-10 h⁻¹ et une quantité d'hydrogène d'au moins 100 Nl/l de charge, et de façon à ce que le niveau de conversion soit inférieur à 55%.

50 21. Procédé selon l'une des revendications 18 à 19, opérant à une température d'au moins 230°C, une pression d'au moins 5 Mpa, la vitesse volumique horaire de 0,15- 10 h⁻¹ et la quantité d'hydrogène d'au moins 100 l/l de charge, et de façon à ce que le niveau de conversion soit supérieur ou égal à 55%.

55 22. Procédé selon l'une des revendications 18 à 19, opérant sur une charge hydrocarbonée choisie parmi les essences, les kérénèses, les gazoles, les gazoles sous vide, les résidus atmosphériques, les résidus sous vide, les distillats atmosphériques, les distillats sous vide, les fuels lourds, les huiles, les cires, les paraffines, les huiles usagées, les résidus désasphaltés, les bruts désasphaltés.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 0975

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	US 5 393 409 A (DENG-YANG JAN ET AL.) 28 février 1995 COLONNE 6, LIGNES 9-66; COLONNE 7, LIGNE 41 À COLONNE 8, LIGNE 34 ---	1,8,11, 12,17,18	B01J29/48 B01J29/42 C10G47/20
X	US 5 015 361 A (R. J. ANTHES ET AL.) 14 mai 1991 COLONNE 5, LIGNE 6 À COLONNE 7, LIGNE 44 ---	1,5,8, 11,12	
X	US 4 906 599 A (I. A. CODY ET AL.) 6 mars 1990 * colonne 5 *	1,12,13, 17,18	
P, X	FR 2 758 278 A (I. F. P.) 17 juillet 1998 * page 14, ligne 11 - page 21, ligne 19 *	1,4,5,7, 9,11-18	
A	EP 0 095 304 A (MOBIL OIL CORP.) 30 novembre 1983 AVEC UNE ATTENTION PARTICULIÈRE POUR LA PAGE 12, LIGNES 13-22 ---	2	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	US 5 525 209 A (A. BILLON ET AL.) 11 juin 1996 * colonne 2, ligne 55 - colonne 3, ligne 19 *	3,5,8,10	
A	GB 1 390 359 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.) 9 avril 1975 EN PARTICULIER PAGE 2, LIGNES 107-130 ---	1,4,9, 11,17,18	
A	EP 0 363 531 A (MOBIL OIL CORP.) 18 avril 1990 LE DOCUMENT EN ENTIER NOTAMMENT PAGE 3, LIGNE 17 ---	1,2	
		-/-	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	examinateur	
LA HAYE	23 juin 1999	Devisme, F	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date		
A : arrière-plan technologique	D : cité dans la demande		
C : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons		
P : document intercalaire	G : membre de la même famille, document correspondant		



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 0975

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	EP 0 094 827 A (MOBIL OIL CORP) 23 novembre 1983 * le document en entier * ---	2,19-22	
A	US 4 419 220 A (LAPIERRE RENE B ET AL) 6 décembre 1983 * le document en entier * ---	2,19-22	
A	US 5 409 595 A (HARANDI MOHSEN N ET AL) 25 avril 1995 * le document en entier * ---	19-22	
A	US 5 520 799 A (BROWN STEPHEN H ET AL) 28 mai 1996 * le document en entier * ---	19-22	
A	US 3 594 310 A (POLLITZER ERNEST L) 20 juillet 1971 * le document en entier * -----	19-22	
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl 6)			
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	23 juin 1999	Devisme, F	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X	particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y	particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A	arrière-plan technologique	D : cité dans la demande	
O	divulgation non-achetée	L : cité pour d'autres raisons	
S	document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 0975

La presente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne vise ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

23-06-1999

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5393409	A	28-02-1995	AUCUN		
US 5015361	A	14-05-1991	AUCUN		
US 4906599	A	06-03-1990	US	4985135 A	15-01-1991
FR 2758278	A	17-07-1998	EP	0855216 A	29-07-1998
			JP	10211432 A	11-08-1998
EP 95304	A	30-11-1983	AT	21884 T	15-09-1986
			AU	558176 B	22-01-1987
			AU	1437383 A	24-11-1983
			BR	8302597 A	17-01-1984
			CA	1206132 A	17-06-1986
			DK	219783 A, B,	19-11-1983
			FI	831722 A, B,	19-11-1983
			GR	78847 A	02-10-1984
			IN	158396 A	08-11-1986
			JP	1676018 C	26-06-1992
			JP	3041408 B	24-06-1991
			JP	58208131 A	03-12-1983
			PH	18808 A	27-09-1985
			PT	76708 A, B	01-06-1983
			ZA	8303587 A	24-12-1984
US 5525209	A	11-06-1996	FR	2711667 A	05-05-1995
			CA	2134281 A	26-04-1995
			EP	0649896 A	26-04-1995
			JP	7179864 A	18-07-1995
GB 1390359	A	09-04-1975	FR	2137499 A	29-12-1972
EP 363531	A	18-04-1990	US	4803186 A	07-02-1989
			AU	618026 B	12-12-1991
			AU	2374288 A	26-04-1990
			US	4983274 A	08-01-1991
EP 0094827	A	23-11-1983	AT	15910 T	15-10-1985
			AU	563075 B	25-06-1987
			AU	1437783 A	24-11-1983
			BR	8302595 A	17-01-1984
			CA	1196880 A	19-11-1985
			DK	219883 A, B,	19-11-1983
			FI	831724 A, B,	19-11-1983
			GR	78562 A	27-09-1984
			IN	158145 A	13-09-1986

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 0975

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du. Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

23-06-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0094827 A		JP 1904855 C JP 6031327 B JP 58210994 A PH 17912 A PT 76706 A, B US 5128024 A US 5284573 A ZA 8303588 A		08-02-1995 27-04-1994 08-12-1983 25-01-1985 01-06-1983 07-07-1992 08-02-1994 24-12-1984
US 4419220 A	06-12-1983	AT 19528 T AU 562743 B AU 1437583 A BR 8302598 A CA 1201672 A DK 220183 A, B. EP 0095303 A FI 831725 A, B. GR 78846 A IN 157934 A JP 1904856 C JP 6031335 B JP 59036194 A PH 18304 A PT 76705 A, B US 4501926 A US 4518485 A ZA 8303585 A		15-05-1986 18-06-1987 24-11-1983 17-01-1984 11-03-1986 19-11-1983 30-11-1983 19-11-1983 02-10-1984 26-07-1986 08-02-1995 27-04-1994 28-02-1984 29-05-1985 01-06-1983 26-02-1985 21-05-1985 24-12-1984
US 5409595 A	25-04-1995	US 5396010 A AU 7402694 A WO 9505351 A		07-03-1995 14-03-1995 23-02-1995
US 5520799 A	28-05-1996	EP 0782607 A WO 9609360 A		09-07-1997 28-03-1996
US 3594310 A	20-07-1971	AUCUN		

EPO FORM P1460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82